

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-279903

(43)Date of publication of application : 20.10.1998

(51)Int.Cl.

C09J 9/02
C09J 11/04
C09J201/00
H01B 1/22

(21)Application number : 09-086546

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 04.04.1997

(72)Inventor : SEO ATSUSHI
TANABE TSUNEAKI

(54) ELECTROCONDUCTIVE ADHESIVE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject adhesive, sufficiently adhesive and electroconductive simultaneously and also reworkable, by including two types of specific particles and an organic binder.

SOLUTION: This adhesive comprises (A) particles of a low-melting metal melting at 300° C or lower, preferably selected from the group consisting of Sn, Zn, In, Bi, Pb, Cd and Sb, (B) electroconductive particles, preferably of a metal selected from the group consisting of Cu, Ni, Au, Ag, Al, Pd and Pt, melting at higher temperature than the component A, wherein the component A/component B wt. ratio is set at (5:95) to (50:50), and total of the components A and B accounts for 70 to 95 wt.% of the whole adhesive, (C) an organic binder of a thermoplastic resin, preferably having a hydrogen bond, mixed, as required, with a thermosetting resin, and (D) a setting accelerator, flame retardan, pigment, tackifier or the like, as required. The components A and B work as the electroconductive fillers. The component A preferably has a smaller particle size than the component B.

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]Particles (A) which the melting point becomes from a low melting point metal 300 ** or less, a conductive particle (B) with the melting point higher than the melting point of this low melting point metal, And electroconductive glue, wherein it is the electroconductive glue which consists of organic binders and ranges of a blending ratio of particles (A) which a total amount of low melting point metal particles (A) and a conductive particle (B) becomes from a low melting point metal 70 to 95% of the weight, and a conductive particle (B) are 5:95-50:50 (weight ratio).

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the electroconductive glue used for IC, LSI and other semiconductor devices and the assembly of several kinds of electric electronic component, or adhesion to a substrate.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, Sn-Pb eutectic crystal solder has been widely used for IC, LSI and other semiconductor devices and the assembly of several kinds of electric electronic component, or adhesion to a substrate from an outstanding point of conductivity or high reliability. By the way, a miniaturization and advanced features follow semiconductor devices, such as LSI, with small-and-light-izing of apparatus in recent years, and the width of a contact button and the a large number contact button of the fine pitch which narrowed the interval have come to be used in connection with it. Thus, since it had the danger of a fine pitch that solder would cause a bridge phenomenon at the time of soldering if much contact button-ization progresses, there was a limit in correspondence to a fine pitch. Besides, in addition, solder has restrictions in a member joinable since reflow temperature is high, and it also had the problem from a viewpoint of environmental protection in that lead is contained further.

[0003]Electroconductive glue attracts attention as a next-generation cementing material which replaces solder. Although the conductivity and the adhesive property of a detailed circuit are required for such electroconductive glue and it changes with members to which

electroconductive glue is applied, volume resistivity is below 5×10^{-3} ohm-cm, for example, and it is required that adhesive strength should be 5 or more kgf. On the other hand, in the latest electroconductive glue, conductivity or not only an adhesive property but the reworkability at the time of the use as adhesives has been required. It is the character needed, when a publicly known means is used for reworkability and it removes the member of the portion, when the place where conductivity is insufficient produces in the once pasted-up circuit, it improves an inconvenient part, and shows the character which can be repasted up once again correctly and the complicated circuit board is connected.

[0004]Although there is an example which is compatible with the thermoplastics binder in adhesive strength and reworkability using the spherical conductive filler which coated tin of the low melting point (JP,8-227613,A), a special filler has the problem that it is required and a process is complicated.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]There is a technical problem of this invention in providing the electroconductive glue which has a sufficient adhesive property and conductivity, and providing the electroconductive glue which has reworkability while having the above-mentioned characteristic further.

[0006]

[Means for Solving the Problem]In order that this invention persons may solve an aforementioned problem, as a result of inquiring wholeheartedly, the melting point is mixing and using particles (A) which consist of a low melting point metal 300 ** or less, and a conductive

particle (B) with the melting point higher than the melting point of this low melting point metal as a conductive filler, It found out having a sufficient adhesive property and conductivity, and resulted in this invention.

[0007]Namely, particles (A) which, as for this invention, 1. melting point becomes from a low melting point metal 300 ** or less, They are a conductive particle (B) with the melting point higher than the melting point of this low melting point metal, and the electroconductive glue which consists of organic binders, A total amount of particles (A) which consist of low melting point metals, and a conductive particle (B) 70 to 95 % of the weight, Electroconductive glue, wherein ranges of a blending ratio of particles (A) which consist of low melting point metals, and a conductive particle (B) are 5:95-50:50 (weight ratio), Particles (A) which consist of low melting point metals 2. Sn, Zn, In, Bi, Pb, It is metal containing one sort chosen from a group who consists of Cd and Sb, or two sorts or more, Electroconductive glue of the above 1 being metal containing one sort chosen from a group which a conductive particle (B) becomes from Cu, nickel, Au, Ag, aluminum, Pd, and Pt, or two sorts or more, 3. Electroconductive glue of the above 1, wherein particle diameter of particles (A) which consist of low melting point metals is smaller than particle diameter of conductive particle (B), 4. The above 1 and 2 which the above 1 and 2 or conductive adhesives of 3 with which organic binder consists of thermoplastics, and 5. organic binder become from mixture of thermoplastics and thermosetting resin, or 3 electroconductive glue, 6. the above 4 whose thermoplastics is resin which has a hydrogen bond or electroconductive glue of 5, and electroconductive glue of the above 5 being what 7. thermoplastics and thermosetting resin dissolve -- come out.

[0008]Hereafter, this invention is explained in detail. As particles (A) which consist of a low melting point metal used for this invention, independent or two or more sorts of metal chosen from a group who consists of Sn, Zn, In, Bi, Pb, Cd, and Sb can be used. metal containing Sn and Sn -- electrodes, such as copper, silver, and gold, -- public funds -- especially since it is easy to form a group and an intermetallic compound, it is desirable.

[0009]As a conductive particle (B) used for this invention, independent or two or more kinds of metal chosen from a group who consists of Cu, nickel, Au, Ag, aluminum, Pd, and Pt can be used. What formed a layer which consists of the above-mentioned metal on the surface of a polymer material as such a conductive particle (B) can be used. As this polymer material, polyester resin and polyvinyl-acetal resin are mentioned, for example.

[0010]It is as a conductive particle (B) in the end of copper alloy powder it is expressed with average composition Ag_xCu_{1-x} ($0.01 \leq x \leq 0.4$ and x show an atomic ratio.), Surface silver concentration is larger than average silver concentration in the end of copper alloy powder, and powder which has a field which silver concentration increases from an inside gradually towards the surface can also be used preferably, and oxidation resistance sufficient by using such end of copper alloy powder and migration resistance nature can be obtained. When oxidation resistance sufficient by less than 0.01 is not acquired but x exceeds 0.4, electromigration-proof nature is insufficient. It can already obtain by a publicly known method the end of copper alloy powder (JP,1-205561,A). Especially, especially the end of copper alloy powder it is produced by an inactive gas atomizing method is preferred. Surface silver concentration is larger than average silver concentration the end of copper alloy powder, and although it has a field which silver concentration increases from an inside gradually towards the surface, as for surface silver concentration, 2.1 or more times of average silver concentration are preferred, and its 30 or less times further 3 or more-time are preferred in the end of copper alloy powder.

[0011]In electroconductive glue, in order to combine sufficient adhesive strength and high conductivity, selection of a conductive filler is important. In this invention, it is required for the melting point to mix and use particles (A) which the melting point becomes from not less than 40 ** a low melting point metal 300 ** or less preferably, and 300 ** or less of conductive particles (B) with the melting point higher than the melting point of this low melting point metal as a conductive filler.

[0012]Thus, when particles (A) which consist of low melting point metals, and a conductive particle (B) whose melting point is higher than this low melting point metal were mixed and used

and it heats more than the melting point of a low melting point metal, particles (A) which consist of this low melting point metal fuse, and it adheres to the surroundings of a conductive particle (B). If it furthermore heats, a conductive particle (B) which these low melting point metals join together, and adjoins will weld mutually, and will be connected with a chain. In a contact interface with an electrode, particles (A) which consist of low melting point metals are fused, form an electrode metal and an intermetallic compound, and are combined firmly. Therefore, chain joining structure by a conductive filler formed between electrodes which counter is mechanically and electrically firmly connected by fused junction of metal.

[0013]At this invention, a blending ratio of particles (A) which consist of low melting point metals, and a conductive particle (B) needs to be 5:95-50:50 (weight ratio). If there is less quantity of particles (A) which consist of low melting point metals than 5 % of the weight, an electrical continuity way will not be formed in inter-electrode. If there is more quantity of particles (A) which consist of low melting point metals than 50 % of the weight, when it heats more than the melting point, leakage defect which flows also through between adjacent electrodes will occur.

[0014]What kind of shape, such as a globular shape and the shape of a piece of Lynn, may conductive particles (B) used for this invention be? A filler of two or more kinds of shape can also be mixed and used. If too large, leakage defect will occur, if particle diameter of a conductive particle (B) used by this invention is too small, two or more particles will condense it and it will form secondary particles. As for particle diameter of a spherical conductive particle, it is preferred from this that it is [0.1 micrometer or more] 10 micrometers or less. As for a pitch diameter (when there are a major axis and a minor axis, it is both average value) of a plate surface of a piece of Lynn-like conductive particle, it is preferred that it is [1 micrometer or more] 30 micrometers or less.

[0015]What kind of shape, such as a globular shape and the shape of a piece of Lynn, may particles (A) which consist of a low melting point metal used by this invention be? If particle diameter is too large, leakage defect will occur, and if too small, electrical continuity way formation will become difficult. As for particle diameter of a spherical low melting point metal, it is preferred from this that it is [0.1 micrometer or more] 10 micrometers or less. As for a pitch diameter of a plate surface of a piece of Lynn-like low melting point metal, it is preferred that it is [1 micrometer or more] 30 micrometers or less. It is more desirable from the one where particle diameter of particles (A) which furthermore consist of low melting point metals is smaller than particle diameter of a conductive particle (B) tending to form the above chain joining structures.

[0016]Although it is usable in any thermoplastics as thermoplastics used for an organic binder of this invention, it is desirable from what has a functional group which has hydrogen bond nature being excellent in an adhesive property in the structure. As a functional group which has hydrogen bond nature, they are a hydroxyl group, an amide group, an urea group, an imido group, an ester group, an ether group, a thioether group, a sulfone group, a ketone group, etc. As such thermoplastics, for example Phenoxyl resin, thermoplastic polyurethane, A polyvinyl butyral, polyamide, thermoplastic polyimide, poly imide siloxane, Polyamidoimide, polycarbonate, polyphenylene ether, polyvinyl ether, poly SARUHON, polyvinyl alcohol, a polyvinyl formal, polyvinyl acetate, methacrylic resin, ionomer resin, etc. are mentioned. A reason especially thermoplastics that has a functional group which has hydrogen bond nature is excellent is considered because **** becomes good by carrying out a hydrogen bond between metal although it is not clear.

[0017]As for thermoplastics used by this invention, it is preferred that glass transition temperature is 300 ** or less. If glass transition temperature exceeds 300 **, there are problems, such as degradation of a member to paste up, from it being necessary to make it a not less than 300 ** elevated temperature at the time of use as adhesives, and a heat rework, and it is not desirable. In such thermoplastics, phenoxyl resin, thermoplastic polyurethane, and a polyvinyl butyral are more preferred, and especially phenoxyl resin is preferred.

[0018]As thermosetting resin used with an organic binder of this invention, an epoxy resin, phenol resin, polyimide, polyurethane, melanin resin, urea resin, etc. are mentioned. As an epoxy

resin, for example A bisphenol A type epoxy resin, bisphenol F type epoxy resin, (Cresol) Novolak type epoxy resin, a halogenated bisphenol type, A resorcinol type, a tetrahydroxy phenol ethane type, a polyalcohol polyglycol type, A glycerol triether type, a polyolefine type, epoxidized soybean oil, Cyclopentadienedioxide, vinylcyclohexene dioxide, etc. are mentioned and a bisphenol A type epoxy resin, bisphenol F type epoxy resin, and novolak type epoxy resin (cresol) are especially preferred.

[0019]C12,13 mixed-alcohol glycidyl ether, 2-ethylhexyl glycol glycidyl ether, Ethylene glycol diglycidyl ether, diethylene-glycol diglycidyl ether, Polyethylene glycol diglycidyl ether, propylene glycol diglycidyl ether, Tripropylene glycol diglycidyl ether, polypropylene glycol diglycidyl ether, Neopentyl glycol jig RUSHIJIRU ether, 1, 6-hexanediol diglycidyl ether, Low molecule epoxy compounds, such as glycerin diglycidyl ether, trimethylolpropane-triglycidyl-ether, hydrogenation bisphenol-A-diglycidyl-ether, 2, and 2-dibromoneopentylglycol diglycidyl ether, etc. can also be used. Neopentyl glycol jig RUSHIJIRU ether, 1,6-hexanediol diglycidyl ether, glycerin diglycidyl ether, and trimethylolpropane triglycidyl ether are especially preferred.

[0020]A common epoxy curing agent can be used as an epoxy curing agent used by this invention. For example, there are triethylenetetramine, m-xylenediamine, etc. as an aliphatic polyamine system, There are m-phenylenediamine, diaminodiphenyl sulfone, etc. as an aromatic amine system, There are benzyldimethylamine, dimethylamino methyl phenol, etc. as a tertiary-amine system, There are phthalic anhydride, hexahydro phthalic anhydride, etc. as an acid anhydride system, and there are a BF_3 -piperidine boron trifluoride complex etc. as a boron trifluoride amine complex system. Or bisphenol compounds, such as bisphenol A, may be sufficient. Dicyandiamide, 2-ethyl-4-methylimidazole, tris (methylamino) Silang, etc. are mentioned. As a resin system hardening agent, a linolenic acid dimer, polyamide resin made from ethylenediamine etc., polysulfide resin which has a sulfhydryl group to both ends, novolac system phenol resin, etc. are mentioned. These may be used independently and may be used combining two or more sorts.

[0021]An addition of a hardening agent changes with kinds of hardening agent. For example, when reacting to a glycidyl group stoichiometrically like an acid anhydride system, the optimal addition is decided from a weight per epoxy equivalent. When reacting catalytically, 3 to 30 % of the weight is common. When reactivity in a room temperature of these hardening agents is high, it is preferred to mix in adhesives liquid containing an initiator, or to enclose a hardening agent with capsules, such as about 100-micrometer gelatin, to use it as a microcapsule, and to use it just before use.

[0022]In this invention, the above and thermoplastics can be independently used as an organic binder. When thermoplastics is used independently, it has the advantage that electroconductive glue can rework easily. That is, thermoplastics becomes soft by heating more than glass transition temperature of thermoplastics, and since intensity of a hardened material becomes weak, a rework is possible. By using a solvent which furthermore dissolves thermoplastics, since intensity of a hardened material becomes weak, it can rework.

[0023]What more than glass transition temperature of thermoplastics heats a bonded object for with a rework in this invention in the range below deterioration temperature of a member to paste up, Or shear strength is set to 3 or less kgf by using a solvent, and it says that a bonded object is desorbed from a member by applying slight power, like tweezers pull. Thermoplastics and thermosetting resin can also be mixed and used for an organic binder in this invention. By mixing, by the structure of cross linkage of thermosetting resin, sufficient intensity is revealed and a rework becomes possible by heating more than glass transition temperature of thermoplastics, or using a solvent which weakens intensity of a hardened material.

[0024]When mixing thermoplastics and thermosetting resin, it is preferred that thermosetting resin is 97 or less % of the weight to all the resin by which thermosetting resin and thermoplastics were set. It cannot rework, if there are more contents of thermosetting resin than 97 % of the weight. It is preferred to select combination which thermosetting resin and thermoplastics dissolve, in order to reveal sufficient adhesive strength, and to use it with the mixing ratio which is dissolved. Dissolving in this invention means not becoming cloudy where a

solvent is distilled off, after dissolving in a solvent and mixing, or it does not become cloudy after mixing both resin independently, without using a solvent. As combination of such resin, an epoxy resin and phenoxy resin can be mentioned, for example.

[0025]In this invention, a conductive filler needs to contain 70 to 95% of the weight. If conductivity with a conductive filler sufficient at less than 70 % of the weight is not obtained and it exceeds 95 % of the weight, workability and conformity with a semiconductor chip will worsen. Various kinds of additive agents, such as a hardening accelerator, fire retardant, a leveling agent, a thixotropic grant agent, an antissettling agent, a coupling agent, a mono epoxy compound, paints, a defoaming agent, corrosion inhibitor, and a tackifier, can be used for electroconductive glue in this invention as an additive.

[0026]In order to use as electroconductive glue, viscosity at the time of use serves as an important factor. In order to adjust viscosity A mono epoxy compound, for example, dimethylformamide. Dimethylacetamide, N-methyl-pyrrolidone, methyl ethyl ketone, Methyl cellosolve, methylcarbitol, carbitol, carbitol acetate, It is also possible in solvents, such as acetic acid butyl cellosolve, acetic acid ethylcellosolve, methyl cellosolve acetate, butyl cellosolve, ethylcellosolve, and methyl cellosolve, independent, to carry out adequate amount mixing of the plurality, and to use. It is preferred from a field of workability that viscosity of a solution obtained or a paste state thing is 20000 - 70000cp more preferably 5000 to 400000 cp.

[0027]Electroconductive glue of this invention is obtained by kneading the various above-mentioned ingredients, for example for 10 to 60 minutes with a conventional method using various kneading machines, such as a ball mill, a roll mill, and a planetary mixer. Kneaded electroconductive glue is applied to an insulating base or a leadframe by methods, such as screen-stencil and dispenser spreading.

[0028]While resin hardens enough heat cure conditions of electroconductive glue of this invention, if degradation by heat is a range which does not become a problem, there will be no restriction in particular. As a general temperature requirement, although it is 150 ** - 220 **, preheating may be performed at a temperature lower than this in order to prevent generation of the purpose or a void which fuses a solid hardening agent.

[0029]

[Embodiment of the Invention]The following examples and comparative examples explain this invention concretely. In the example and the comparative example, evaluation was performed as follows.

Shear strength : 70-100 micrometers of thickness are maintained for electroconductive glue on a copper plate, It measured by applying to 2 mm in width, and 2 mm in length, carrying five copper chips (2mmx2mmx1mm), making it harden with prescribed temperature, stuffing the tip of a push pull gage into the created hardened material, and reading the intensity at the time of chip omission.

Reworkability: It was evaluated whether immediately after heating in oven the hardened material which created [above-mentioned] for 180 **x 10 minutes, tweezers would pull a copper chip and it would drop out.

Volume specific resistance value: The resistance of 1 cm of the conductor which maintained 50-100 micrometers of thickness on FR4 board, applied electroconductive glue to 1 cm in width and 7 cm in length, stiffened it with prescribed temperature, and created it (R) was measured using the multimeter, and it computed by substituting a numerical value for a following formula.

Volume-specific-resistance-value = $R \times t \times 10^{-4}$ ohm \cdot cm R: Resistance t: The thing which is film pressure mum and which is mutually dissolved by the blending ratio of resin of each example in performing each example was checked visually.

[0030]

[Example 1] The paste which kneaded and obtained 30 % of the weight of DMF solution 333.3 weight section of phenoxy resin (PKHC made from PAPHEN), spherical copper powder 810 weight section with a mean particle diameter of 5 micrometers, and spherical tin powder 90 weight section with a mean particle diameter of 3 micrometers with 3 rolls was kneaded for 5 minutes with the metal spatula. this electroconductive glue -- 80**x -- when it was made to

harden for 230 °C x 30 minutes and the described method estimated for 15 minutes, this hardened material was able to be reworked. Shear strength was 7.8kgf and volume resistivity was $5.5 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$. It is the electroconductive glue which has sufficient intensity and conductivity and moreover has reworkability.

[0031]

[Example 2] 30 % of the weight of DMF solution 333.3 weight section of phenoxy resin (PKHC made from PAPHEN), And the paste which kneaded and obtained spherical copper powder 810 weight section with a mean particle diameter of 5 micrometers and spherical solder (Sn60-Pb40) powder 90 weight section with a mean particle diameter of 3 micrometers with 3 rolls was kneaded for 5 minutes with the metal spatula. this electroconductive glue — 80°C — when it was made to harden for 230 °C x 30 minutes and the described method estimated for 15 minutes, this hardened material was able to be reworked. Shear strength was 8.2kgf and volume resistivity was $5.3 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$. It is the electroconductive glue which has sufficient intensity and conductivity and moreover has reworkability.

[0032]

[Example 3] 30 % of the weight of DMF solution 333.3 weight section of phenoxy resin (PKHC made from PAPHEN), And the paste which kneaded and obtained spherical copper-alloy-powder ($x = 0.168$) 810 weight section with a mean particle diameter of 5 micrometers and spherical tin powder 90 weight section with a mean particle diameter of 3 micrometers which are expressed with average composition $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}$ with 3 rolls was kneaded for 5 minutes with the metal spatula. this electroconductive glue — 80°C — when it was made to harden for 230 °C x 30 minutes and the described method estimated for 15 minutes, this hardened material was able to be reworked. Shear strength was 7.8kgf and volume resistivity was $5.0 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$. It is the electroconductive glue which has sufficient intensity and conductivity and moreover has reworkability.

[0033]

[Example 4] 30 % of the weight of DMF solution 16.7 weight section of phenoxy resin (PKHC made from PAPHEN), and a bisphenol A type epoxy resin (the product made from Asahi Tiba.) To the paste which kneaded and obtained AER2664 95 weight section and spherical copper powder 810 weight section with a mean particle diameter of 5 micrometers, and spherical tin powder 90 weight section with a mean particle diameter of 3 micrometers with 3 rolls. The microcapsule type epoxy curing agent (Novacure HX3613 by Asahi Chemical Industry Co., Ltd.) was kneaded for 5 minutes with 36 weight-section ***** metal spatula. this electroconductive glue — 80°C — when it was made to harden for 230 °C x 1 hour and the described method estimated for 30 minutes, this hardened material was able to be reworked. Shear strength was 19.7kgf and volume resistivity was $2.0 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$. It is the electroconductive glue which has sufficient intensity and conductivity and moreover has reworkability.

[0034]

[Comparative example 1] The paste which kneaded and obtained 30 % of the weight of DMF solution 333.3 weight section of phenoxy resin (PKHC made from PAPHEN) and spherical copper powder 900 weight section with a mean particle diameter of 5 micrometers with 3 rolls was kneaded for 5 minutes with the metal spatula. this electroconductive glue — 80°C — when it was made to harden for 230 °C x 30 minutes and the described method estimated for 15 minutes, this hardened material was able to be reworked. Shear strength was 3.2kgf and volume resistivity was $8.2 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$. Both intensity and volume resistivity are the electroconductive glue which does not fulfill desired value.

[0035]

[Effect of the Invention] The electroconductive glue of this invention is dramatically useful industrially from it being possible to also have reworkability by combining sufficient adhesive property and good conductivity and using a thermoplastics content organic binder.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-279903

(43) 公開日 平成10年(1998)10月20日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 9 J 9/02
11/04
201/00
H 0 1 B 1/22

識別記号

F I
C 0 9 J 9/02
11/04
201/00
H 0 1 B 1/22

D

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-86546
(22) 出願日 平成9年(1997)4月4日

(71) 出願人 000000033
旭化成工業株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(72) 発明者 瀬尾 篤
静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業
株式会社内
(72) 発明者 田辺 恒彰
静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業
株式会社内

(54) 【発明の名称】 導電性接着剤

(57) 【要約】

【課題】 I CやL S I、その他の半導体素子および各種電気電子部品の組立あるいは基板への接着に用いられる接着性と導電性を兼ね備える導電性接着剤を提供する。

【解決手段】 融点が300℃以下の低融点金属からなる粒子(A)と該低融点金属の融点よりも高い融点をもつ導電性粒子(B)、有機バインダーからなる導電性接着剤であって、低融点金属からなる粒子(A)と導電性粒子(B)の総量が70～95重量%、低融点金属からなる粒子(A)と導電性粒子(B)の割合が5:95～50:50(重量比)の範囲である導電性接着剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 融点が300℃以下の低融点金属からなる粒子(A)、該低融点金属の融点よりも高い融点をもつ導電性粒子(B)、及び有機バインダーからなる導電性接着剤であって、低融点金属粒子(A)と導電性粒子(B)の総量が70～95重量%、低融点金属からなる粒子(A)と導電性粒子(B)の配合割合が5:95～50:50(重量比)の範囲であることを特徴とする導電性接着剤。

【請求項2】 低融点金属からなる粒子(A)がSn、Zn、In、Bi、Pb、Cd及びSbからなるグループから選択される1種または2種以上を含む金属であり、導電性粒子(B)がCu、Ni、Au、Ag、Al、Pd及びPtからなるグループから選択される1種または2種以上を含む金属であることを特徴とする請求項1記載の導電性接着剤。

【請求項3】 低融点金属からなる粒子(A)の粒径が導電性粒子(B)の粒径よりも小さいことを特徴とする請求項1記載の導電性接着剤。

【請求項4】 有機バインダーが熱可塑性樹脂からなる請求項1、2又は3記載の導電性接着剤。

【請求項5】 有機バインダーが熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の混合物からなる請求項1、2又は3記載の導電性接着剤。

【請求項6】 熱可塑性樹脂が水素結合を有する樹脂である請求項4又は5記載の導電性接着剤。

【請求項7】 熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂が相溶するものであることを特徴とする請求項5記載の導電性接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ICやLSI、その他の半導体素子、及び各種電気電子部品の組立あるいは基板への接着に用いられる導電性接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ICやLSI、その他の半導体素子、及び各種電気電子部品の組立あるいは基板への接着には、優れた導電性や高い信頼性の点からSn-Pb共晶はんだが広く使用されてきた。ところで、近年機器の軽薄短小化に伴い、LSI等の半導体素子は小型化、高機能化が進み、それに伴い接続端子の幅、及び間隔を狭めた微細ピッチの多数接続端子が用いられるようになってきた。このように微細ピッチの多数接続端子化が進むと、はんだは、はんだ付け時にブリッジ現象を起こす危険性を有することから微細ピッチへの対応には限界があった。それに加えて、はんだはリフロー温度が高い為に接合できる部材に制約があり、さらに鉛を含有しているという点で環境保護の観点からの問題も有していた。

【0003】はんだに代わる次世代の接合材料として導電性接着剤が注目されている。このような導電性接着剤

には微細な回路の導電性や接着性が必要であり、導電性接着剤の適用される部材によって異なるが、例えば体積固有抵抗が $5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 以下であり、接着強度が5kgf以上であることが要求されている。一方、最近の導電性接着剤においては導電性や接着性だけでなく、接着剤としての使用時におけるリワーク性も要求されてきている。リワーク性とは、一旦接着した回路で導電性の不十分なところが生じた場合に、その部分の部材を公知の手段を用いて剥がし、不都合な箇所を改善して、正確にもう一度接着し直すことが可能な性質を示し、複雑な回路基板の接続を行う時には必要とされる性質である。

【0004】また、熱可塑性樹脂バインダーと、低融点のスズをコーティングした球状導電性フィラーを用いて接着強度とリワーク性を両立している例があるが(特開平8-227613号公報)、特殊なフィラーが必要であり工程が複雑であるという問題を有する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、充分な接着性と導電性を兼ね備える導電性接着剤を提供すること、さらには上記特性を兼ね備えるとともにリワーク性を有する導電性接着剤を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、導電性フィラーとして融点が300℃以下の低融点金属からなる粒子(A)と該低融点金属の融点よりも高い融点をもつ導電性粒子(B)を混合して用いることで、充分な接着性と導電性を兼ね備えることを見だし、本発明に至った。

【0007】すなわち、本発明は、

1. 融点が300℃以下の低融点金属からなる粒子(A)、該低融点金属の融点よりも高い融点をもつ導電性粒子(B)、及び有機バインダーからなる導電性接着剤であって、低融点金属からなる粒子(A)と導電性粒子(B)の総量が70～95重量%、低融点金属からなる粒子(A)と導電性粒子(B)の配合割合が5:95～50:50(重量比)の範囲であることを特徴とする導電性接着剤、
2. 低融点金属からなる粒子(A)がSn、Zn、In、Bi、Pb、Cd、及びSbからなるグループから選択される1種又は2種以上を含む金属であり、導電性粒子(B)がCu、Ni、Au、Ag、Al、Pd、及びPtからなるグループから選択される1種又は2種以上を含む金属であることを特徴とする上記1の導電性接着剤、
3. 低融点金属からなる粒子(A)の粒径が導電性粒子(B)の粒径よりも小さいことを特徴とする上記1の導電性接着剤、
4. 有機バインダーが熱可塑性樹脂からなる上記1、2又は3の導電性の接着剤、
5. 有機バインダーが熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の混

合物からなる上記1、2又は3の導電性接着剤、

6. 熱可塑性樹脂が水素結合を有する樹脂である上記4又は5の導電性接着剤、

7. 熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂が相溶するものであることを特徴とする上記5の導電性接着剤、である。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いられる低融点金属からなる粒子(A)としては、Sn、Zn、In、Bi、Pb、Cd、及びSbからなるグループから選択される単独又は2種以上の金属が使用できる。Sn及びSbを含有する金属は、銅、銀、金などの電極用金属と金属間化合物を形成しやすいので特に好ましい。

【0009】本発明に用いられる導電性粒子(B)としては、Cu、Ni、Au、Ag、Al、Pd及びPtからなるグループから選択される単独又は2種類以上の金属が使用できる。また、このような導電性粒子(B)として、高分子材料の表面に上記金属からなる層を形成したものも使用することができる。該高分子材料としては、例えばポリエステル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂が挙げられる。

【0010】また、導電性粒子(B)として、平均組成 Ag_xCu_{1-x} ($0.01 \leq x \leq 0.4$ 、 x は原子比を示す。)で表される銅合金粉末であって、銅合金粉末表面の銀濃度が平均の銀濃度より大きく、かつ内部から表面に向けて銀濃度が次第に増加する領域を有する粉末も好ましく使用することもでき、このような銅合金粉末を用いることで、十分な耐酸化性と耐マイグレーション性を得ることができる。 x が0.01未満では十分な耐酸化性が得られず、0.4を超える場合には耐エレクトロマイグレーション性が不十分である。銅合金粉末は、すでに公知の方法で得ることができる(特開平1-205561号公報)。中でも、不活性ガスアトマイズ法により作製される銅合金粉末が特に好ましい。銅合金粉末は、表面の銀濃度が平均の銀濃度より大きく、かつ内部から表面に向けて銀濃度が次第に増加する領域を有しているが、銅合金粉末表面の銀濃度は平均の銀濃度の2.1倍以上が好ましく、さらに3倍以上30倍以下が好ましい。

【0011】導電性接着剤において、十分な接着強度と高い導電性を兼備するためには、導電性フィラーの選択は重要である。本発明においては、導電性フィラーとして融点が300℃以下、好ましくは融点が40℃以上300℃以下の低融点金属からなる粒子(A)と該低融点金属の融点よりも高い融点をもつ導電性粒子(B)を混合して用いることが必要である。

【0012】このように低融点金属からなる粒子(A)と該低融点金属より融点の高い導電性粒子(B)を混合して用いると、低融点金属の融点以上に加熱した際に、この低融点金属からなる粒子(A)が溶融して導電性粒子(B)の周りに付着する。さらに加熱するとこの低融

点金属同士が結合して隣接する導電性粒子(B)が互いに溶着して鎖状に連結される。また電極との接触界面では低融点金属からなる粒子(A)は溶融して電極金属と金属間化合物を形成して強固に結合される。したがって対向する電極の間に形成される導電性フィラーによる鎖状連結構造は、金属同士の溶融接合により機械的および電気的に強固に接続される。

【0013】本発明では低融点金属からなる粒子(A)と導電性粒子(B)の配合割合は5:95~50:50(重量比)であることが必要である。低融点金属からなる粒子(A)の量が5重量%より少ないと、電極間に電気的導通路が形成されない。また低融点金属からなる粒子(A)の量が50重量%より多いと、融点以上に加熱したときに隣接電極間も導通するリーク不良が発生する。

【0014】本発明に用いられる導電性粒子(B)は球状、リン片状などどのような形状であってもよい。2種類以上の形状のフィラーを混合して用いることもできる。本発明で用いられる導電性粒子(B)の粒径は大きすぎるとリーク不良が発生し、小さすぎると複数の粒子が凝集して、2次粒子を形成する。このことから球状の導電性粒子の粒径は0.1μm以上10μm以下であることが好ましい。またリン片状の導電性粒子の板面の平均径(長径と短径がある場合には両者の平均値)は1μm以上30μm以下であることが好ましい。

【0015】本発明で用いられる低融点金属からなる粒子(A)は球状、リン片状などどのような形状であってもよい。粒径は大きすぎるとリーク不良が発生し、小さすぎると電気的導通路形成が困難となる。このことから球状の低融点金属の粒径は0.1μm以上10μm以下であることが好ましい。またリン片状の低融点金属の板面の平均径は1μm以上30μm以下であることが好ましい。さらに低融点金属からなる粒子(A)の粒径が、導電性粒子(B)の粒径よりも小さい方が上記のような鎖状連結構造を形成しやすいことからより好ましい。

【0016】本発明の有機バインダーに用いられる熱可塑性樹脂としてどのような熱可塑性樹脂でも使用可能であるが、その構造の中に水素結合性を有する官能基を有するものが接着性が優れることから好ましい。水素結合性を有する官能基としては水酸基、アミド基、ウレア基、イミド基、エステル基、エーテル基、チオエーテル基、スルホン基、ケトン基などである。このような熱可塑性樹脂としては、例えば、フェノキシ樹脂、熱可塑性ポリウレタン、ポリビニルブチラール、ポリアミド、熱可塑性ポリイミド、ポリイミドシロキサン、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリビニルエーテル、ポリサルホン、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリ酢酸ビニル、メタクリル樹脂、アイオノマー樹脂などが挙げられる。水素結合性を有する官能基を有する熱可塑性樹脂が特に優れてい

る理由は明らかではないが金属との間で水素結合をすることで濡れが良くなるためと考えられる。

【0017】また、本発明で用いられる熱可塑性樹脂は、ガラス転移温度が300℃以下であることが好ましい。ガラス転移温度が300℃を超えると、接着剤としての使用時および熱リワーク時に300℃以上の高温にする必要があることから、接着する部材の劣化等の問題があり好ましくない。このような熱可塑性樹脂の中ではフェノキシ樹脂、熱可塑性ポリウレタン、ポリビニルブチラールがより好ましく、特にフェノキシ樹脂が好ましい。

【0018】本発明の有機バインダーで用いられる熱硬化性樹脂としてはエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、メラニン樹脂、ウレア樹脂等が挙げられる。エポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、(クレゾール)ノボラック型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノール型、レゾルシン型、テトラヒドロキシフェノルエタン型、ポリアルコールポリグリコール型、グリセリントリエーテル型、ポリオレフィン型、エポキシ化大豆油、シクロペンタジエンジオキシド、ビニルシクロヘキセンジオキシドなどが挙げられ、なかでもビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、(クレゾール)ノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。

【0019】また、C12, 13混合アルコールグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリコールグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、2, 2-ジブromoネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルなどの低分子エポキシ化合物などを使用することもできる。中でもネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルが好ましい。

【0020】本発明で用いるエポキシ硬化剤としては、一般的なエポキシ硬化剤を用いることができる。例えば、脂肪族ポリアミン系としてトリエチレントラミン、m-キシレンジアミンなどがあり、芳香族アミン系としてはm-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホンなどがあり、第三級アミン系としてはベンジルジメチルアミン、ジメチルアミノメチルフェノールな

どがあり、酸無水物系としては無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸などがあり、三フッ化ホウ素アミンコンプレックス系としてはBF₃-ピペリジンコンプレックスなどがある。あるいはビスフェノールAなどのビスフェノール化合物でも良い。また、ジシアンジアミド、2-エチル-4-メチルイミダゾール、トリス(メチルアミノ)シランなども挙げられる。樹脂系硬化剤としてはリノレン酸二量体とエチレンジアミンなどから作られるポリアミド樹脂、両端にメルカプト基を有するポリスルフィド樹脂、ノボラック系フェノール樹脂なども挙げられる。これらは単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良い。

【0021】硬化剤の添加量は硬化剤の種類により異なる。例えば酸無水物系などのように化学量論的にグリシジル基と反応する場合は、エポキシ当量から最適添加量が決める。また触媒的に反応する場合は、3~30重量%が一般的である。これらの硬化剤の室温での反応性が高い場合は、使用直前に開始剤を含む液を接着剤に混合したり、硬化剤を100μm程度のゼラチンなどのカプセルに封入してマイクロカプセルにして用いることが好ましい。

【0022】本発明では有機バインダーとして、上記、熱可塑性樹脂を単独で用いることができる。熱可塑性樹脂を単独で用いると、導電性接着剤が容易にリワークできるという利点を有する。すなわち熱可塑性樹脂のガラス転移温度以上に加熱することで熱可塑性樹脂が軟化し、硬化物の強度が弱くなるためにリワークができる。さらに熱可塑性樹脂を溶解する溶剤を使用することで、硬化物の強度が弱くなるためにリワークすることができる。

【0023】なお、本発明においてリワークとは、接着物を熱可塑性樹脂のガラス転移温度以上、接着する部材の劣化温度以下の範囲で加熱すること、あるいは溶剤を使用することで剪断強度が3kgf以下になり、ピンセットで引張る等のわずかな力を加えることで被接着物が部材から脱離することをいう。本発明において、有機バインダーは、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂を混合して使用することもできる。混合することで、熱硬化性樹脂の架橋構造により、十分な強度を発現し、また熱可塑性樹脂のガラス転移温度以上に加熱したり、硬化物の強度を弱くする溶剤を使用する事によりリワークが可能になる。

【0024】熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂を混合する場合は、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂を合わせた全樹脂に対して熱硬化性樹脂は97重量%以下であることが好ましい。熱硬化性樹脂の含量が97重量%より多いとリワークすることができない。また、十分な接着強度を発現するためには熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂が相溶するような組み合わせを選定し、相溶するような混合割合で使用する事が好ましい。なお、本発明において相溶する

とは、両方の樹脂を溶剤を使用せずに単独で混合した後で白濁しない、あるいは溶剤に溶解して混合した後、溶剤を留去した状態で白濁しないことをいう。このような樹脂の組合せとして、例えばエポキシ樹脂とフェノキシ樹脂を挙げることができる。

【0025】本発明においては、導電性フィラーは、70～95重量%含有することが必要である。導電性フィラーが70重量%未満では十分な導電性が得られず、また95重量%を超えると作業性や半導体チップとのなじみ性が悪くなる。本発明における導電性接着剤には添加物として硬化促進剤、難燃剤、レベリング剤、チクソ性付与剤、沈降防止剤、カップリング剤、モノエポキシ化合物、顔料、消泡剤、腐食防止剤、粘着性付与剤など各種の添加剤を用いることができる。

【0026】導電性接着剤として用いるためには、使用時の粘度が重要なファクターとなる。粘度を調整するためにモノエポキシ化合物や例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、メチルカルビトール、カルビトール、カルビトールアセテート、酢酸ブチルセロソルブ、酢酸エチルセロソルブ、酢酸メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ等の溶剤を単独あるいは複数を適当量混合して用いることも可能である。得られる溶液もしくはペースト状物の粘度が5000～400000cp、より好ましくは20000～70000cpであることが作業性の面から好ましい。

【0027】本発明の導電性接着剤は上記の各種成分をボールミル、ローミル、プラネタリーミキサー等の各種混練機を用いて常法により、例えば10～60分間混練する事により得られる。混練した導電性接着剤は、スクリーン印刷、ディスペンサー塗布等の方法により、絶縁基体やリードフレームに塗布する。

【0028】本発明の導電性接着剤の加熱硬化条件は、樹脂が充分硬化するとともに、熱による劣化が問題にならない範囲であれば特に制限はない。一般的な温度範囲としては、150℃～220℃であるが、固形の硬化剤を溶融する目的あるいはボイドの生成を防ぐ目的でこれより低い温度で予備加熱を行っても良い。

【0029】

【発明の実施の形態】以下の実施例と比較例によって本発明を具体的に説明する。実施例及び比較例において評価は下記のように行った。

剪断強度：銅板上に導電性接着剤を膜厚70～100μmを保って、幅2mm、長さ2mmに塗布し、銅チップ(2mm×2mm×1mm)を5つ載せて所定温度で硬化させ、作成した硬化物にプッシュプルゲージの先端を押し込みチップ脱落時の強度を読み取ることで測定した。

リワーク性：上記作成した硬化物をオーブンで180℃

×10分加熱した直後に銅チップをピンセットで引張り、脱落するかどうかで評価した。

体積固有抵抗値：導電性接着剤をFR4基板上に膜厚50～100μmを保って、幅1cm、長さ7cmに塗布し所定温度で硬化させ作成した導体の1cmの抵抗値(R)をデジタルマルチメーターを用いて測定し、次式に数値を代入することで算出した。

体積固有抵抗値 $=R \times t \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ R:抵抗値
t:膜厚μm

10 なお、各実施例を行うにあたって、各実施例の樹脂の配合割合で互いに相溶することを目視で確認した。

【0030】

【実施例1】フェノキシ樹脂(PAPHEN(株)製PKHC)のDMF30重量%溶液333.3重量部、平均粒径5μmの球状銅粉810重量部、及び平均粒径3μmの球状スズ粉90重量部を3本ロールで混練して得たペーストを金属へらで5分間混練した。この導電性接着剤を80℃×15分間、230℃×30分硬化させて上記方法で評価したところ、本硬化物はリワーク可能であった。剪断強度は7.8kgf、体積固有抵抗は $5.5 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ であった。十分な強度と導電性を兼備し、しかもリワーク性を有する導電性接着剤である。

【0031】

【実施例2】フェノキシ樹脂(PAPHEN(株)製PKHC)のDMF30重量%溶液333.3重量部、及び平均粒径5μmの球状銅粉810重量部と平均粒径3μmの球状はんだ(Sn60-Pb40)粉90重量部を3本ロールで混練して得たペーストを金属へらで5分間混練した。この導電性接着剤を80℃×15分間、230℃×30分硬化させて上記方法で評価したところ、本硬化物はリワーク可能であった。剪断強度は8.2kgf、体積固有抵抗は $5.3 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ であった。十分な強度と導電性を兼備し、しかもリワーク性を有する導電性接着剤である。

【0032】

【実施例3】フェノキシ樹脂(PAPHEN(株)製PKHC)のDMF30重量%溶液333.3重量部、及び平均組成Ag, Cu, で表される平均粒径5μmの球状銅合金粉(x=0.168)810重量部と平均粒径3μmの球状スズ粉90重量部を3本ロールで混練して得たペーストを金属へらで5分間混練した。この導電性接着剤を80℃×15分間、230℃×30分硬化させて上記方法で評価したところ、本硬化物はリワーク可能であった。剪断強度は7.8kgf、体積固有抵抗は $5.0 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ であった。十分な強度と導電性を兼備し、しかもリワーク性を有する導電性接着剤である。

【0033】

【実施例4】フェノキシ樹脂(PAPHEN(株)製

PKHC)のDMF30重量%溶液16.7重量部とビスフェノールA型エポキシ樹脂(旭チバ(株)製、AER2664)95重量部、及び平均粒径 $5\mu\text{m}$ の球状銅粉810重量部と平均粒径 $3\mu\text{m}$ の球状スズ粉90重量部を3本ロールで混練して得たペーストに、マイクロカプセル型エポキシ硬化剤(旭化成工業(株)製 ノバキュアHX3613)を36重量部加え、金属へらで5分間混練した。この導電性接着剤を $80^{\circ}\text{C}\times 30$ 分間、 $230^{\circ}\text{C}\times 1$ 時間硬化させて上記方法で評価したところ、本硬化物はリワーク可能であった。剪断強度は19.7 k g f、体積固有抵抗は $2.0\times 10^{-5}\Omega\text{cm}$ であった。十分な強度と導電性を兼備し、しかもリワーク性を有する導電性接着剤である。

【0034】

【比較例1】フェノキシ樹脂(PAPHEN(株)製

PKHC)のDMF30重量%溶液333.3重量部、及び平均粒径 $5\mu\text{m}$ の球状銅粉900重量部を3本ロールで混練して得たペーストを金属へらで5分間混練した。この導電性接着剤を $80^{\circ}\text{C}\times 15$ 分間、 $230^{\circ}\text{C}\times 30$ 分硬化させて上記方法で評価したところ、本硬化物はリワーク可能であった。剪断強度は3.2 k g f、体積固有抵抗は $8.2\times 10^{-3}\Omega\text{cm}$ であった。強度、体積固有抵抗いずれも要求値を満たさない導電性接着剤である。

【0035】

【発明の効果】本発明の導電性接着剤は、十分な接着性と良好な導電性を兼ね備え、熱可塑性樹脂含有有機バインダーを用いることでリワーク性をも有することが可能であることから産業上大いに有用である。